第 36 卷 第 1 期 2016年 2 月
中国腐蚀与防护学报
Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection
Vol.36 No.1 Feb. 2016

pH值对Q235钢在模拟土壤中腐蚀行为的影响

黄 涛[1] 陈小平[1] 王向东[1] 米丰毅[1] 刘 芮[2] 李向阳[1]

1. 钢铁研究总院工程用钢研究所 北京 100081;
2. 昆明理工大学材料科学与工程学院 昆明 650093

摘要: 采用一种新型的土壤腐蚀评价方法——硅藻土模拟土壤实验室加速腐蚀法，进行了Q235钢在不同pH值模拟土壤腐蚀介质中的埋片20 d的腐蚀实验。结果表明：随着模拟土壤的pH值从4.5升高至8.5，Q235钢的腐蚀速率持续下降，这一规律与已有的实际土壤下的腐蚀规律相同，而试样表面由较严重的全面腐蚀转变为轻微的局部腐蚀；酸性模拟土壤条件与碱性条件下的腐蚀产物组成一致，主要是α-FeOOH，Fe_3O_4，γ-FeOOH和Fe_2O_3，但α-FeOOH和Fe_3O_4含量差别大，碱性条件下腐蚀产物中Fe_3O_4的含量上升，α-FeOOH的含量下降。

关键词: 土壤腐蚀 模拟土壤 Q235钢 pH值

中图分类号: TG172.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2016)01-0031-08

Effect of pH Value on Corrosion Behavior of Q235 Steel in an Artificial Soil

HUANG Tao[1], CHEN Xiaoping[1], WANG Xiangdong[1], MI Fengyi[1], LIU Rui[2], LI Xiangyang[1]

1. Division of Engineering Steel, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China;
2. School of Material Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

Abstract: Coupons of the grounding material Q235 steel were buried in an artificial soil of diatomite with different pH values for 20 d, and then the corrosion behavior of the steel was examined. The results indicated that the pH value of the artificial soil had a great effect on the corrosion behavior of Q235 steel. With the increasing of pH value, the corrosion rate of the steel in the artificial soil decreased, which accorded fairly well with that in the actual soil, correspondingly the corrosion type of the coupons turned from rather serious uniform corrosion to slight local corrosion. The corrosion products formed in acidic artificial soil are consistent with those in an alkaline artificial soil, they all composed mainly of α-FeOOH, Fe_3O_4, γ-FeOOH and Fe_2O_3, however the products in the late case contained higher Fe_3O_4 and less α-FeOOH.

Key words: soil corrosion, artificial soil, Q235 steel, pH value

1 前言

土壤是一种由固、液、气态物质构成的复杂多相介质。影响土壤腐蚀性的因素主要有土壤的孔隙率 (通气性)、含水量、矿质元素离子的种类和含量、pH值、有机质含量以及微生物的活动等[1,2]。在众多影响因素中，各种因素的影响大小不一，其作用机理及模型也有所不同，金属材料遭受土壤腐蚀是一个复杂的电化学过程，因而埋地设备等的土壤腐蚀机理情况并不明确。我国土壤种类繁多，各地区土壤的酸碱性差别大。pH值是土壤特性的一个重要参数，也是影响金属材料在土壤腐蚀介质环境下耐蚀性的重要因素。研究[3-8]表明，金属材料的腐蚀速率随土壤pH值的升高而下降：在强酸性土壤中，土壤的pH值影响H的平衡电极电位，随着pH值的降低，

定稿日期: 2015-03-20
基金项目: 陕西电力科学研究院项目 (2012037) 资助
作者简介: 黄涛，男，1988年生，博士生
通讯作者: 陈小平，E-mail: xiaoping118@sina.com，研究方向为材料的腐蚀与防护
DOI: 10.11902/1005.4537.2015.049

H的去极化电极电位升高，腐蚀速率增加；而当土壤的pH值升高时，O_2开始参与阴极反应，在O_2的阴极去极化占主导的土壤中，土壤的pH值通过阴极过程形成的OH^-而影响阴极极化；此外，土壤pH值还明显影响金属的电极电位，与电阻率也有一定的关系。土壤腐蚀影响因素复杂、现场埋片实验周期长及缺乏腐蚀过程信息，因而进行室内加速腐蚀实验成为研究金属材料土壤腐蚀的重要手段[9]。目前，室内加速腐蚀实验主要有土壤饱和溶液法[10,11]、模拟土壤溶液法[12,13]、电偶加速法[14]等，这几种方法可以在短时间内得到较大的加速比；然而采用土壤溶液法得到的与实际土壤的有所不同，表现在外观腐蚀形貌、腐蚀过程发生机制、腐蚀控制影响因素和材料腐蚀失效机制上等。因此，在不改变土壤腐蚀规律和腐蚀行为基础上，研究单一参数，特别是pH值对钢铁材料土壤腐蚀规律的影响，具有重要意义。

由于硅藻土颗粒具有孔隙度大、比表面积大、吸附性强、渗透性强、耐蚀性好、化学稳定性高等特性[15]，有利于氧、水分扩散传输及对无机盐离子的吸附和水分保持，因而其具备作为土壤腐蚀环境介质的条件。实验中采用的硅藻土模拟土壤实验室加速腐蚀法[16]正是基于此，本文是在保持一定的腐蚀加速比情况下，在结合前期实验结果[17,18]的基础上，以华南某地酸性土壤为参考，采用硅藻土作为腐蚀模拟土壤基本骨架，外加入一定的去离子水和无机盐离子以控制含水率和盐含量，通过湿热箱来控制实验温度和湿度，研究了不同pH值条件下国内常用接地网材料Q235钢在模拟土壤中的腐蚀形貌、腐蚀失重和腐蚀产物特征，得出了pH值这一单因素对钢铁材料土壤腐蚀的影响规律。

2 实验方法

2.1 实验材料

实验所用腐蚀试片为常用的接地网材料Q235钢，其化学成分 (质量分数，%) 为：C 0.17，Si 0.14，Mn 0.42，P 0.019，S 0.015，Fe 余量。用于埋片实验的腐蚀试样尺寸为50 mm×25 mm×5 mm。各埋设用腐蚀试片经打磨后，表面除油、清洗、吹干，置于干燥器中备用。

2.2 模拟土壤

实验所用模拟土壤由参考华南某地典型的红土壤的理化参数配制而成[19]，具体过程为：为保证土壤有一定的粗细配比 (孔隙率)，实验腐蚀土壤由选取的0.425~0.850和0.0750 mm两种规格的白色硅藻土按质量比4∶6混合而成，该白色硅藻土的成分由90% (质量分数) 的SiO_2组成；根据实验前期结果，选取一个合适加速比下的含水率 (40%)，加入5倍于实际土壤盐含量的总盐含量，然后加入各分析纯化学试剂于去离子水中，用H_2SO_4调节实验溶液的pH值约为1.25，1.70和3.20；最后将该溶液与硅藻土充分混合均匀，得到实验所需的模拟土壤。实验模拟土壤溶液中加入的各化学药品的含量如下 (单位：g/L)：NaCl 0.2340，Na_2SO_4 0.0710，$MgSO_4$ 0.0985，$CaCl_2$ 0.0555，KNO_3 0.3300，$NaHCO_3$ 0.0755。为验证所配置模拟土壤的pH值，取少量该模拟土壤在105 ℃下烘干6 h，然后按照水土比5∶1浸出，搅拌使硅藻土颗粒充分分散于溶液中，0.5 h后待溶液澄清测出上清液的pH值，即为该模拟土壤的pH值。最终配制的3种模拟土壤pH值约为4.5，5.5和8.5，分别代表强酸性、微酸性和微碱性类型的土壤[20]，可类比于我国广泛分布的几种土壤类型。

2.3 实验及测试方法

2.3.1 *模拟土壤加速腐蚀实验* 将Q235钢试片埋置于装有模拟土壤的容器中，每个容器设置3个平行试样，呈三角对称状。容器置于40 ℃、90%湿度的可控制湿热箱中，为防止实验过程中水分的蒸发，用湿纱布覆盖容器口并每24 h称重补加水分，以保持模拟土壤含水量的恒定，实验周期为20 d。

2.3.2 *腐蚀产物成分测试* 刮取收集试样表面的锈层，经APD-10型X射线衍射仪 (XRD) 测试其物相组成，辐射源为Co靶，管压为35 kV、管流为30 mA，扫描角度为20°~115°，步长为0.02°/min。

2.3.3 *腐蚀产物形貌观测* 实验结束后，清理试样表面浮土并拍摄腐蚀形貌；选取其中一片腐蚀试样经超声波清洗后采用S4300冷场发射扫描电镜 (SEM) 观察腐蚀微观形貌，并用Genesis6.0能谱仪 (EDS) 分析元素成分；采用PeacockT-3型深度千分尺对表面清洗后的腐蚀孔深度进行测量并统计。

3 结果与分析

3.1 pH值对腐蚀形貌的影响

图1为模拟土壤条件下pH值为4.5，5.5和8.5时，Q235钢试样腐蚀5和20 d后的宏观形貌。可以看出，随着模拟土壤pH值的变化，试样的宏观腐蚀形貌呈现明显的差异，在腐蚀初期 (5 d) 时就已显示出表面腐蚀形貌差异。pH值影响到腐蚀初期活性点，即在强酸性模拟土壤条件下试样表面腐蚀斑点多、产物分布广、数量多；随着模拟土壤pH值的升高，腐蚀区域缩小，腐蚀变得轻微。当模拟土壤pH值为8.5时，试样表面有大部分的金属光泽，零星地

分布腐蚀产物且易脱落。随着腐蚀时间的延长，酸性腐蚀介质加速腐蚀扩张过程，局部活性腐蚀点很快发展为全面腐蚀，腐蚀产物与基体结合紧密，酸洗过程不易除去、酸洗时间长；碱性腐蚀介质则抑制扩张过程，局部腐蚀变为全面腐蚀过程长，腐蚀产物易剥离、脱落，酸洗去除容易，腐蚀初期造成的差异进一步拉大。此外，随着pH值的变化，腐蚀产物的颜色也不同，初期酸性条件下锈点发红，碱性条件下锈点发黑，到后期发展为棕黄色、棕黑色，这可能是由锈层中各腐蚀产物的含量不同造成的[21]。因材料所处介质环境不同，腐蚀初期试样表面周围包覆着模拟土壤颗粒，这些颗粒携带有腐蚀发生所需的水分、溶氧、矿质元素离子、H^+等成为试样基体表面与外界环境进行物质传输、电子传递的通道，腐蚀最先发生在H^+浓度较多的介质环境下且一般从材料表面夹杂、缺陷处开始；一旦腐蚀过程进行，基体表面腐蚀处必是物质和电子传递和交换最活跃处，腐蚀阴、阳极平衡反应被打破，阳极溶解不断释放出的电子参与到阴极反应过程，阴极过程成为腐蚀过程的控制因素，腐蚀向基体表面扩展连片，扩展到最终整个材料基体表面发生腐蚀。因此，如果腐蚀过程继续进行，试样间的腐蚀差异将加剧，酸性腐蚀介质环境对Q235钢的加速腐蚀性凸显出来。用Photoshop软件统计试样表面腐蚀产物覆盖率，并对酸洗后的试样表面腐蚀孔(坑)尺寸进行测量，统计结果见表1。可见，腐蚀产物覆盖率与腐蚀失重之间可相互关联，相邻pH值条件下腐蚀产物覆盖率及腐蚀失重数据约相差一倍。

利用SEM观察了不同pH值条件下腐蚀20 d的试样的微观形貌，见图2。并对腐蚀产物进行EDS分析，结果见图3。由图2可知，pH值为4.5时，腐蚀产物与模拟土壤颗粒粘结，呈团簇状或枝状紧密交叉堆垛在试样表面，整体呈枝状多孔形貌；随模拟土壤pH值的升高，试样表面腐蚀产物存在微裂纹，表

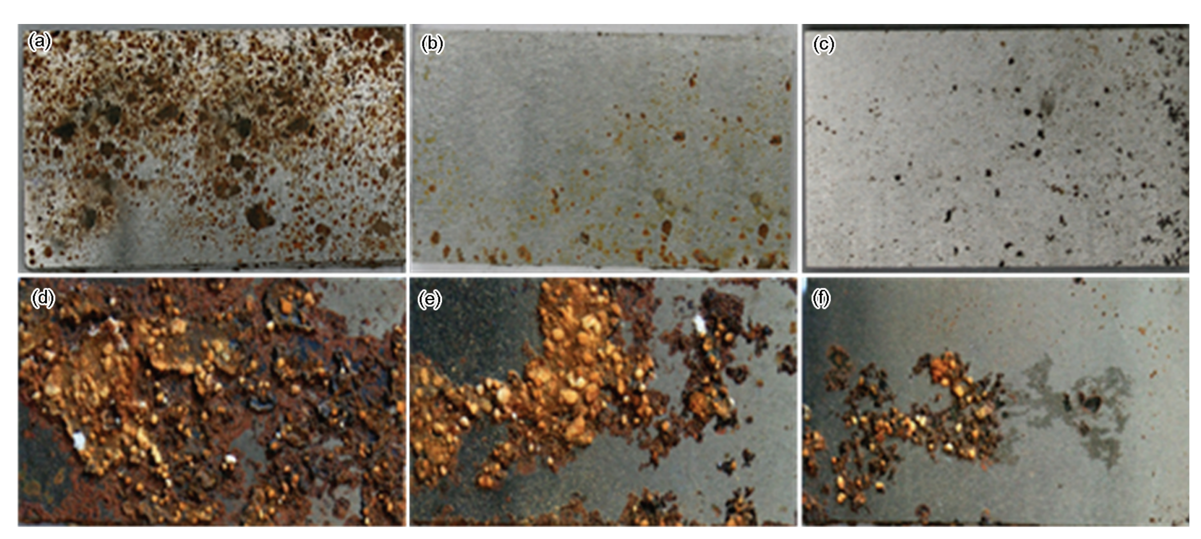


图1 Q235钢在不同pH值的模拟土壤条件下腐蚀不同时间的腐蚀宏观形貌

Fig.1 Corrosion morphologies of Q235 steel in artificial soils with pH=4.5 (a, d), pH=5.5 (b, e), and pH=8.5 (c, f) for 5 d (a~c) and 20 d (d~f)

表1 Q235钢在不同pH值的模拟土壤条件下的腐蚀产物覆盖率、腐蚀失重和最大蚀孔深

Table 1 Rust layer coverage, mass loss and maximum pitting depth of Q235 steel after corrosion in artificial soils with different pH values

Time / d	pH	Rust coverage / %	Mass loss / g	Max-pitting depth / mm
	4.5	67	0.1756	0.01~0.05
5	5.5	17	0.0942	Minor
	8.5	16	0.0631	Minor
	4.5	86	0.9677	0.30~0.35
20	5.5	49	0.5836	0.25~0.30
	8.5	25	0.2826	0.05~0.10

面相对光滑，图2e中因试样表面腐蚀产物震荡脱落后，呈现出凹凸不平的腐蚀坑。腐蚀产物的EDS分析表明，腐蚀产物主要为Fe和O，而Si，S和Cl等元素则来自模拟土壤中及外加入的无机盐离子，这也表明腐蚀产物与模拟土壤的主要组成物SiO_2等混杂在一起，形成成份复杂的腐蚀产物层，刮去表面锈层时易将模拟土壤颗粒带入。图2f为试样在pH值为8.5的模拟土壤条件下试样腐蚀形貌的SEM像。这种情况下外层腐蚀产物很薄，外引入的土壤杂质少，其EDS结果表明，这种细长针状腐蚀产物主要是Fe的氧化物 (图3c)。因试样所处腐蚀介质环境的pH值不同，造成在腐蚀宏观形貌上有所差别，酸性模拟土壤加速了试样表面的腐蚀破坏；微观形貌观察也表明，在不同的pH值条件下试样表面腐蚀产物疏松多孔结构亦有所不同。

3.2 腐蚀产物的物相分析

收集试样在不同pH值的模拟土壤条件下生成的腐蚀产物，经XRD分析得到其物相组成，见图4，各物相半定量分析结果见图5。由图可知，无论是在酸性还是碱性模拟土壤中，腐蚀产物的种类主要是α-FeOOH和Fe_3O_4及少量的γ-FeOOH和Fe_2O_3。在酸性模拟土壤腐蚀介质中，这些腐蚀产物的含量差别不大，而在碱性模拟土壤条件下腐蚀产物中的α-FeOOH和Fe_3O_4的含量与酸性条件下的有明显差别。这表明在不同酸碱度的模拟土壤腐蚀介质环境下，腐蚀产物的种类及含量与模拟土壤的pH值密切相关。综合已有研究，总结出在中、碱性模拟土壤中腐蚀产物形成机理可表示为[11,22-24]：

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} \xrightarrow{OH^-} Fe(OH)_2 \xrightarrow{O_2} FeOOH$$

$$FeOOH \xrightarrow{Dehydrate} Fe_2O_3$$

$$FeOOH \xrightarrow{Fe^{2+}} Fe_3O_4$$

Asami等[25]研究表明，无定型化学计量式的$Fe_{3-x}O_4$是具有腐蚀保护能力的重要物质，具有很高的晶格束缚能，是有益腐蚀产物，能阻止Fe的进一步腐蚀；Weissenrieder等[26]通过采用红外反射吸收光谱法测定低碳钢的腐蚀锈层组成，主要是α-FeOOH、γ-FeOOH以及由少量Fe_2O_3组成的无定型非晶腐蚀产物。因而在模拟土壤腐蚀介质环境下生成的腐蚀产物与已有的研究结果是吻合的。腐蚀产物物相形成的难易程度可由Gibbs自由能来反映，该值越大，物相越不稳定。在热力学上FeOOH的标准Gibbs自由能ΔG_f^θ (如针铁矿α-FeOOH的ΔG_f^θ=−495.748 kJ·mol^{-1}，纤铁矿γ-FeOOH的ΔG_f^θ=−470.25 kJ·mol^{-1}) 较Fe_3O_4的ΔG_f^θ=−822.16 kJ·mol^{-1}的要高[11]。因而碱性模拟土壤条件下，加之实验所处的环境湿度高达90%，可以认为由于生成的FeOOH向Fe_2O_3脱水困难，继而更易于向Fe_3O_4转变，或是由于Fe^{2+}向FeOOH转变的过程复杂得多，造成试样表面脱附的Fe^{2+}易与FeOOH结合，故使得Fe_3O_4的含量相对高。而在酸性模拟土壤条件下，较高含量的FeOOH中含有相当数量的结合水，一方面这些结合水能促进锈层颗粒之间的凝聚，可对锈层颗粒间的体积变化起缓冲作用，避免裂纹产生；另一

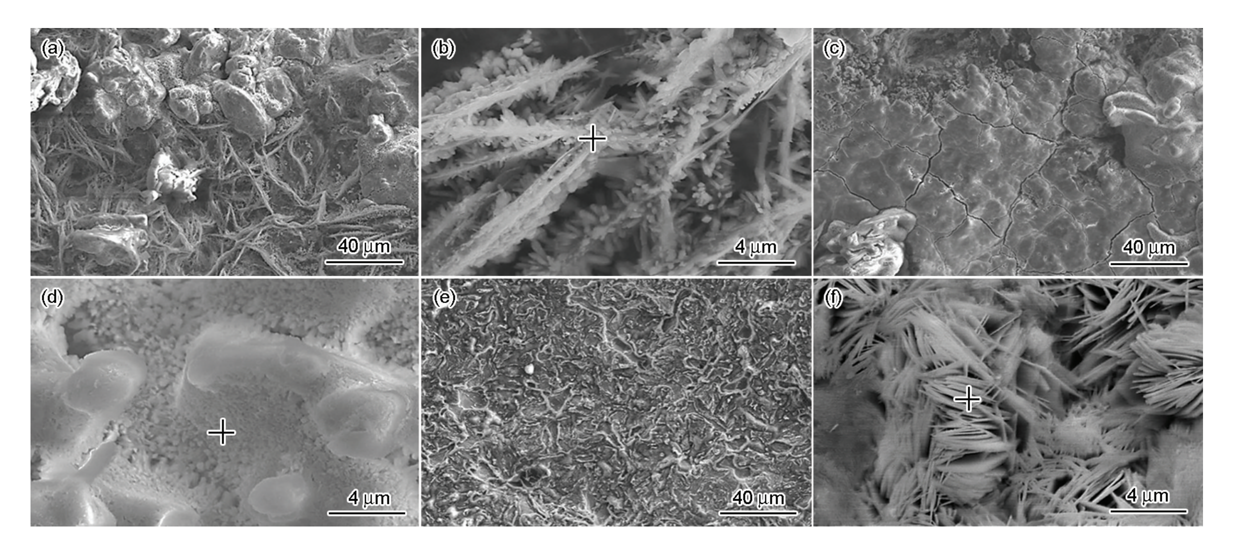


图2 Q235钢在不同pH值的模拟土壤条件下的SEM像

Fig.2 SEM images of corrosion products of Q235 steel corroded in artificial soils with pH=4.5 (a, b), pH=5.5 (c, d) and pH=8.5 (e, f) for 20 d

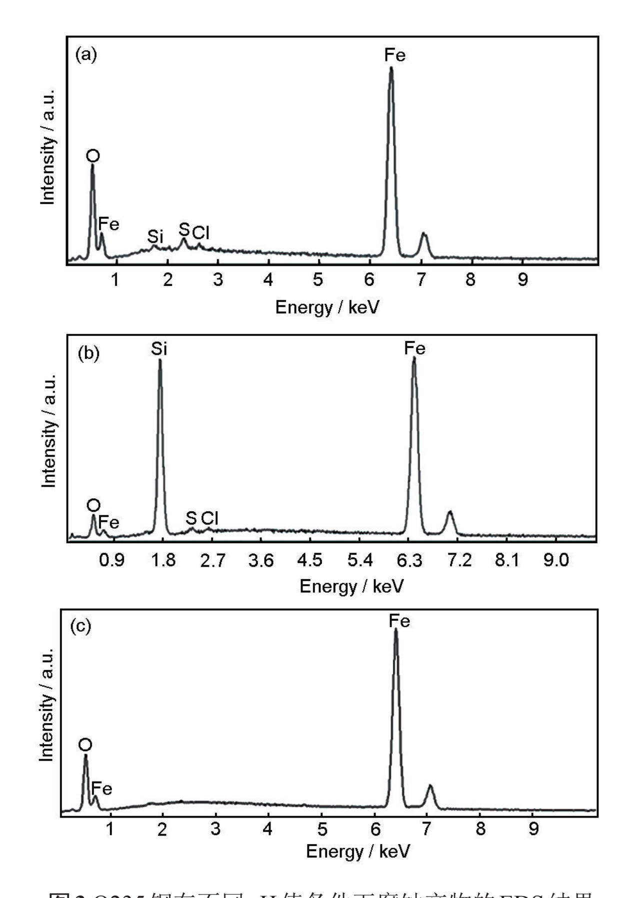


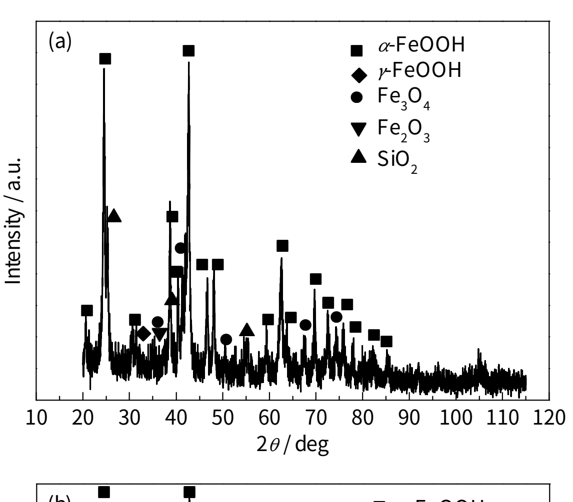
图3 Q235钢在不同pH值条件下腐蚀产物的EDS结果

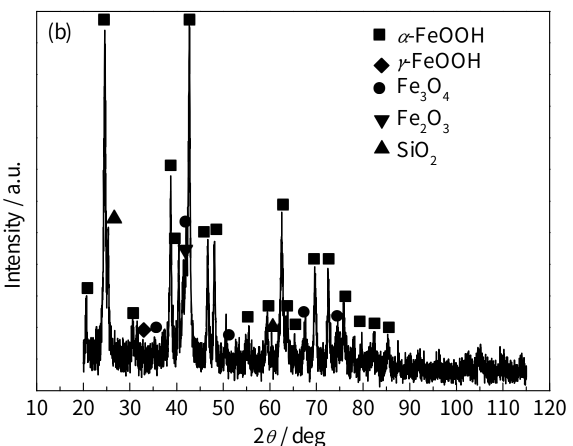
Fig.3 EDS spectra of corrosion products of Q235 steel corroded in artificial soils with pH=4.5 (a), pH=5.5 (b) and pH=8.5 (c) for 20 d

方面，结合水的存在，使腐蚀溶解下来的Fe^{2+}能够生成非晶态羟基氧化铁或α-FeOOH结合于膜中，修补了锈层缝隙和孔洞，故腐蚀产物和基体结合牢固，未有腐蚀微裂纹产生。Neff等[27]对考古铁器腐蚀产物进行了研究，认为由Fe的氧化物和羟基氧化物组成金属试样的核心被密集腐蚀产物层所包覆，而且Fe_3O_4和Fe_2O_3呈条带状分布于针铁矿基体上，传输介质包括土壤矿物质如石英等构成了腐蚀产物的外层。正是由于不同腐蚀产物对阳极溶解的Fe^{2+}结合反应以及通道扩散作用不同，随着腐蚀过程由表及里地不断深入进行，距金属试样表面不同距离处腐蚀产物的种类和浓度也有所不同。腐蚀过程铁氧化物的形成是一系列化学反应的过程，不同种类的铁氧化物对于腐蚀过程也作用不一，无疑土壤pH值是影响腐蚀过程的重要因素。在土壤腐蚀过程中，不仅腐蚀性离子如Cl^-和SO_4^{2-}促进腐蚀过程，而且铁氧化物是可还原的物质，成为阴极去极化剂，对碳钢腐蚀过程起到自催化作用[24]。

3.3 pH值对腐蚀行为的影响

Q235钢在不同pH值条件下的模拟土壤中腐蚀





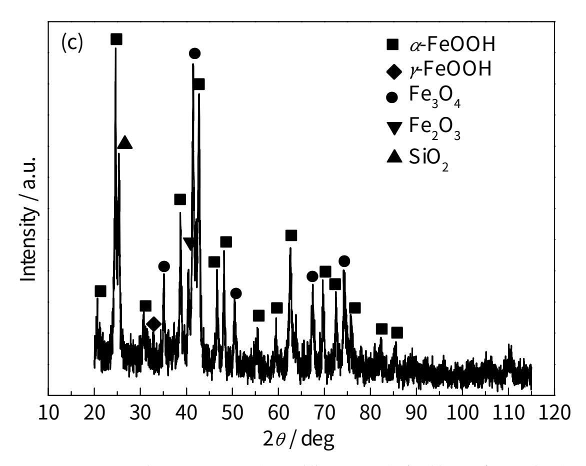
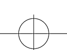


图4 Q235钢在不同pH值的模拟土壤条件下腐蚀产物的XRD谱

Fig.4 XRD patterns of corrosion products of Q235 steel immersed in artificial soils with pH=4.5 (a), pH=5.5 (b) and pH=8.5 (c) for 20 d

20 d时的腐蚀速率规律如下：酸性模拟土壤pH=4.5的条件下腐蚀速率最大，为0.69 mm/a；碱性条件下(pH=8.5) 的腐蚀速率最小，为0.20 mm/a；而pH=5.5时，速率居中，为0.42 mm/a。这些数据与腐蚀宏观形貌图及腐蚀产物覆盖率相符合。实验结果表明，在模拟土壤含水率、盐含量及孔隙率一定的条件下，土壤的酸碱性对材料的腐蚀行为具有重要影响，并



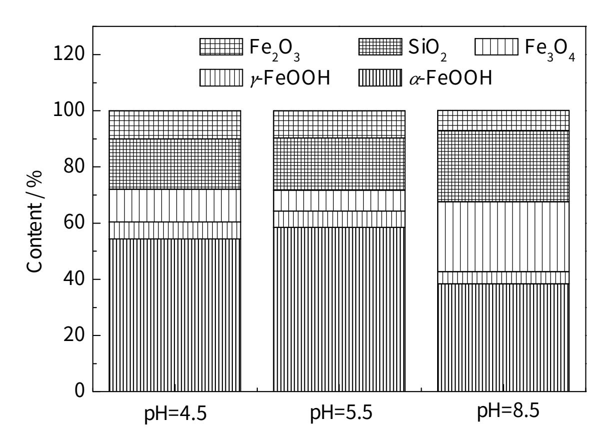


图5 Q235钢在不同pH值的模拟土壤条件下各腐蚀产物的相对含量

Fig.5 Contents of various corrosion products of Q235 steel immersed in artificial soils with different pH values for 20 d

且随模拟土壤pH值的增加，腐蚀速率呈下降的趋势，这与我国土壤腐蚀实验网及相关研究者得出的腐蚀规律一致[4,5,20,28]。金属材料在腐蚀环境介质中发生电化学腐蚀的根本原因是环境介质中含有能使该种金属氧化的物质，即腐蚀过程的去极化剂。这样一来，阴极过程去极化剂的还原反应与阳极过程金属的氧化反应共同构成整个腐蚀过程。因此，分析影响腐蚀过程中的阴极去极化剂在反应过程中的特点，有助于理解其腐蚀过程机理。

对于H的电极反应，$2H^++2e_{(M)}\rightarrow H_2$，按照Nernst方程，已知H的标准电极电位 $E_e^\theta=0$，其平衡电位可表示为：

$$E_{e(H_2/H^+)}=-\frac{2.303RT}{F}(pH+\frac{1}{2}\ln P_{H_2}) \tag{1}$$

式中，$E_{e(H_2/H^+)}$ 为H的平衡电位，F为Faraday常数，R为气体常数，T为热力学温度，P_{H_2} 为 H_2 的大气压强。

腐蚀过程总的离子反应可以简写为：

$$2H^+ + Fe \rightarrow H_2 + Fe^{2+} \tag{2}$$

所以总的电极反应的电位可以写为：

$$\Delta E=E_{e(H_2/H^+)}-E_{e(Fe/Fe^{2+})}=E_e^\theta+\frac{RT}{2F}\ln\frac{\alpha_{Fe^{2+}}(\alpha_{H^+})^2}{P_{H_2}} \tag{3}$$

式中，$E_{e(Fe/Fe^{2+})}$ 为Fe的平衡电位，E_e^θ 为腐蚀反应的标准电位，$\alpha_{Fe^{2+}}$ 为Fe^{2+}浓度，α_{H^+} 为H^+浓度。

以上分析是基于金属材料在简单溶液体系下的腐蚀电位与溶液pH值的关系，对于土壤这种复杂的三相体系，情况则复杂得多。如在有机质和有机酸含量很高的缓冲性能较强的土壤中，H^+的释放是个缓慢的过程，除了已有的显性酸外，潜在酸的含量不容忽略。但是在本实验中，所采用的模拟土壤—硅藻土是一种无机质，几乎不含有机质，这保证了介质中H^+的有效释放，使得介质环境中H^+状态趋同于简单溶液体系下的。

因此，根据式(3)可知，当模拟土壤的pH值降低时，一方面使得H的电极电位 $E_{e(H_2/H^+)}$ 变正，而标准状况下 $E_{e(Fe/Fe^{2+})}$ =−0.440 V，所以腐蚀过程发生作用的驱动力即电位差 $\Delta E=E_{e(H_2/H^+)}-E_{e(Fe/Fe^{2+})}$ 也变大，腐蚀速率加快；另一方面，pH值每下降一个单位数值，腐蚀介质中H^+的浓度增大为原来的10倍，试样单位面积上的H^+数量也增加，即试样表面反应的活性点增多。故在反应初期，因腐蚀驱动力不一样，造成不同pH值条件下的试样基体表面腐蚀斑点数目不一样，如图1所示，形成了不同的腐蚀形貌，这些腐蚀斑点成为腐蚀扩展的诱因，随腐蚀时间延长，加快了试样表面向全面均匀腐蚀发展。而在碱性条件下，H^+浓度较小，析氢反应的电位较低，故在该过程的阴极反应往往不可能只是析氢反应，此时O_2可作为腐蚀的去极化剂。因此，在酸性模拟土壤下，腐蚀的阴极过程可能存在析氢腐蚀和吸氧腐蚀两种类型，以上两种因素加速了腐蚀过程的进行。析氢反应的基本步骤可表示为[20]：

(1) 水化H^+向电极表面扩散并在电极表面脱水

$$H^+\cdot H_2O \rightarrow H^+ + H_2O \tag{4}$$

(2) H^+与电极(M)表面的电子结合形成吸附在电极表面上的MH

$$H^+ + M(e) \rightarrow MH \tag{5}$$

(3) 形成吸附在金属表面上的MH，有以下两种方式：

A： $$2MH \rightarrow H_2 + 2M \tag{6}$$

B： $$H^+ + MH + M(e) \rightarrow H_2 + 2M \tag{7}$$

在碱性条件下，O的还原反应过程可表示为：

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^- \tag{8}$$

结合试样的腐蚀宏、微观形貌分析可知，模拟土壤的pH值越低，试样腐蚀越严重，表面腐蚀产物数量越多，腐蚀产物堆积、交错，甚至出现腐蚀微裂纹，这会造成腐蚀裂纹内外H^+及O_2因扩散过程及反应过程的浓度差，形成闭塞腐蚀电池效应，造成阳极溶解过程受阴极反应的控制。因H^+和O_2的放电反应，促进了阳极Fe的溶解过程，整个腐蚀过程的阴、阳极得以顺利进行，随后生成的Fe^{2+}与O_2及H_2O的一系列化合、脱水过程，最终得到稳定存在的各种Fe的氧化物。

4 结论

(1) 在不同pH值模拟酸性土壤的实验室腐蚀实验中,pH值影响腐蚀过程活性点,随着模拟土壤pH值的升高,Q235钢表面由较严重的全面腐蚀转变为轻微的局部腐蚀,且腐蚀产物与基体表面的结合也变得疏松、易脱落。

(2) 在不同酸碱度的模拟土壤中,Q235钢表面的腐蚀产物类型一致,主要是α-FeOOH和Fe_3O_4及少量的γ-FeOOH和Fe_2O_3,但α-FeOOH和Fe_3O_4的含量在酸性和碱性条件下的差别明显,碱性条件下腐蚀产物中Fe_3O_4的含量上升,α-FeOOH的含量下降。

(3) 在模拟土壤中,H^+浓度是影响腐蚀过程的重要因素。随着模拟土壤pH值的升高,Q235钢的腐蚀速率下降,3种模拟土壤条件下,pH=4.5时的腐蚀速率最大,为0.69 mm/a。

参考文献

[1] Li C L, Qu Z Y, Wang X Y, et al. Characteristic assessment of key factors of soil corrosivity [J]. J. Univ. Sci. Technol. Beijing, 1996, 18(2): 174
(李长荣, 屈祖玉, 汪轩义等. 土壤腐蚀性关键因素的评价与选取 [J]. 北京科技大学学报, 1996, 18(2): 174)

[2] Jin M H, Huang H T. Relationship between corrosion rate of metal and resistivity in soil [J]. J. Huazhong Univ. Sci. Technol., 2001, 29(5): 103
(金名惠, 黄辉桃. 金属材料在土壤中的腐蚀速度与土壤电阻率 [J]. 华中科技大学学报, 2001, 29(5): 103)

[3] Liu Z Y, Zhai G L, Li X G, et al. Effect of deteriorated microstructures on stress corrosion cracking of X70 pipeline steel in acidic soil environment [J]. J. Univ. Sci. Technol. Beijing, 2008, 15(6): 707

[4] Wu Y H, Liu T M, Luo S X, et al. Corrosion characteristics of Q235 steel in simulated Yingtan soil solutions [J]. Materialwiss. Werkstofftech., 2010, 41(3): 142

[5] Singh J K, Singh D D N. The nature of rusts and corrosion characteristics of low alloy and plain carbon steels in three kinds of concrete pore solution with salinity and different pH [J]. Corros. Sci., 2012, 56: 129

[6] National Gateway of Soil Corrosion Test. Soil Corrosion Test Method of Materials [M]. Beijing: Science Press, 1990
(全国土壤腐蚀试验网站编. 材料土壤腐蚀试验方法 [M]. 北京: 科学出版社, 1990)

[7] Liang P, Du C W, Li X G. Stress corrosion cracking of X80 pipeline steel in simulated alkaline soil solution [J]. Mater. Design, 2009, 30(5): 1712

[8] Xi Y J, Sun C, Li H X, et al. Acidic soil corrosion [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2002, 14(4): 247
(席艳君, 孙成, 李洪锡等. 酸性土壤腐蚀 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002, 14(4): 247)

[9] Nie X H, Li X G, Li Y L, et al. Simulative and accelerative experimentation of carbon steel corrosion in soil [J]. Mater. Eng., 2012, (1): 59
(聂向晖, 李晓刚, 李云龙等. 碳钢的土壤腐蚀模拟加速实验 [J]. 材料工程, 2012, (1): 59)

[10] Shi Y H, Liang P. Corrosion behavior of Q345 steel in five saturated soil solutions in fushun region [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2012, 24(6): 473
(史艳华, 梁平. Q345钢在抚顺地区土壤饱和溶液中的腐蚀行为 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(6): 473)

[11] Nie X H, Li Y L, Li J K, et al. Morphology, products and corrosion mechanism analysis of Q235 carbon steel in sea-shore salty soil [J]. Mater. Eng., 2010, (8): 24
(聂向晖, 李云龙, 李记科等. Q235碳钢在滨海盐土中的腐蚀形貌、产物及机理分析 [J]. 材料工程, 2010, (8): 24)

[12] Liu T M, Wu Y H, Luo S X, et al. Effect of soil compositions on the electrochemical corrosion behavior of carbon steel in simulated soil solution [J]. Materialwiss. Werkstofftech., 2010, 41(4): 228

[13] Gao L, Lv W L, Cao J L. Corrosion behavior of underground heat-supply pipeline steel in simulated solution of soil at different locations of Beijing city [J]. Mater. Prot., 2012, 45(6): 54
(高磊, 吕维玲, 曹江利. 埋地热力管线材Q235钢在北京土壤模拟溶液中的腐蚀行为 [J]. 材料保护, 2012, 45(6): 54)

[14] Zhu M, Du C W, Li X G, et al. Galvanic corrosion behavior of copper-clad steel bars with unclad two-end faces [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2013, 25(4): 265
(朱敏, 杜翠薇, 李晓刚等. 铜包钢在截面暴露条件下的电偶腐蚀行为研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(4): 265)

[15] Jiang Y Z, Jia S Y. Exploitation application existing conditions and evolution of diatiomite [J]. Non-ferrous Mining Metall., 2011, 27(5): 31
(姜玉芝, 贾嵩阳. 硅藻土的国内外开发应用现状及进展 [J]. 有色矿冶, 2011, 27(5): 31)

[16] Su H, Yan A J, Chen X P, et al. A accelerated corrosion test method of simulation soil corrosion process [P]. China: 201310259811.9, 2013
(苏航, 闫爱军, 陈小平等. 一种模拟土壤腐蚀过程的加速腐蚀测试方法 [P]. 中国: 201310259811.9, 2013)

[17] Huang T, Yan A J, Chen X P, et al. Influence of water content on corrosion behavior of Q235 steel in an artificial soil [J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2014, 26(6): 511
(黄涛, 闫爱军, 陈小平等. 含水率对Q235钢在模拟酸性土壤中腐蚀行为的影响 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014, 26(6): 511)

[18] Huang T, Chen X P, Wang X D, et al. Indoor accelerated corrosion test method for steel in simulated acidic soil environment [J]. Mater. Prot., 2014, 47(10): 58
(黄涛, 陈小平, 王向东等. 实验室模拟酸性土壤中钢材的加速腐蚀 [J]. 材料保护, 2014, 47(10): 58)

[19] Liu Z Y, Zhai G L, Du C W, et al. SCC of X70 pipeline steel in Yingtan acid soil environment [J]. J. Sichuan Univ. (Eng. Sci. Ed.), 2008, 40(2): 76
(刘智勇, 翟国丽, 杜翠薇等. X70钢在鹰潭酸性土壤中的应力腐

蚀行为 [J]. 四川大学学报 (工程科学版), 2008, 40(2): 76)

[20] Lin Y Z, Yang D J. Corrosion and Corrosion Control Theory [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2007
(林玉珍, 杨德钧. 腐蚀和腐蚀控制原理 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2007)

[21] Wu Y H, Liu T M, Sun C. Effects of simulated acid rain on corrosion behaviour of Q235 steel in acidic soil [J]. Corros. Eng. Sci. Technol., 2010, 45(2): 136

[22] Gerwin W, Baumhauer R. Effect of soil parameters on the corrosion of archaeological metal finds [J]. Geoderma, 2000, 96(1/2): 163

[23] Tamura H. The role of rusts in corrosion and corrosion protection of iron and steel [J]. Corros. Sci., 2008, 50: 1872

[24] Yan M, Sun C, Xu J, et al. Role of Fe oxides in corrosion of pipeline steel in a red clay soil [J]. Corros. Sci., 2014, 80: 309

[25] Asami K, Kikuchi M. In-depth distribution of rust on a plain carbon steel and weathering steels exposed to coastal-industrial atmosphere for 17 years [J]. Corros. Sci., 2003, 45: 2671

[26] Weissenrieder J, Leygraf C. *In situ* studies of filiform corrosion of iron [J]. J. Electrochem. Soc., 2004, 151(3): B165

[27] Neff D, Dillmann P, Bellot-Gurlet L. Corrosion of iron archacological artefacts in soil: Characterization of the corrosion system [J]. Corros. Sci., 2005, 47(2): 515

[28] Jia S Y, Zhang B, Sun C, et al. Corrosion regulation of Q235 steel in contaminated soils with different pH values [J]. Corros. Prot., 2009, 30(5): 300
(贾思洋, 张波, 孙成等. Q235钢在不同pH值污染土壤中的腐蚀规律 [J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(5): 300)

